

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191356

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08L 33/06
// C04B103:40

(21)Application number : 10-376862

(71)Applicant : NIPPON SHIKA KK

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : AMETANI TOSHIHIKO

IKEDA AKIRA

IMAMURA JUN

KOBAYASHI ATSUSHI

SAITO MASARU

WERNHER M DANZINGER

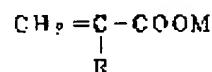
TOMOYOSE SATORU

(54) CEMENT DISPERSANT AND CONCRETE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

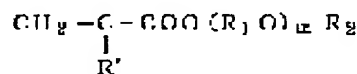
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement dispersant which satisfies water reducing performance, slump flow retentivity and strength exhibiting property by mixing the adduct compound of a polyamide polyamine with a alkylene oxide, (meth)acrylic salt, and (meth) acrylic esters of polyethylene glycols in a specific ratio.

SOLUTION: The cement dispersant is based on a water-soluble amphoteric copolymer obtained by copolymerizing 10-40 wt.% polyamide polyamine or its alkylene oxide adduct (A), 10-40 wt.% (meth)acrylic acid or its salt (B) represented by formula I (where R is H or methyl; and M is H, an alkali metal, ammonium or an alkanolammonium) and 50-80 wt.% polyalkylene glycol ester of (meth)acrylic acid (C) represented by formula II [where R' is H or methyl; R1 is a 2-4C alkylene; R2 is H or a 1-4C alkyl; and (m) is 1-100].



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3336456

[Date of registration]

09.08.2002

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191356

(P2000-191356A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

D 4 J 0 0 2

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/06

F

// C 0 4 B 103:40

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-376862

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998.12.25)

(71) 出願人 591037960

日本シーカ株式会社

神奈川県平塚市長瀬1-1

(72) 発明者 雨谷 俊彦

神奈川県横浜市旭区笹野台4-9-32

(72) 発明者 池田 亮

千葉県船橋市宮本5-12-11-103

(72) 発明者 今村 順

神奈川県平塚市中原下宿891-9

(72) 発明者 小林 篤

神奈川県平塚市真土71-1-101

(74) 代理人 100068618

弁理士 萢 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物

(57) 【要約】

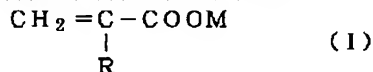
【課題】 減水性、スランプフローの持続性、強度発現性等を全て満足するセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物の提供。

【解決手段】 (A) ポリアמידポリアミンまたはそのアルキレンオキサイド付加物、(B) (メタ) アクリル酸またはそのアルカリ金属、アンモニウムもしくはアルカノールアミン塩、(C) (メタ) アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルとを A : B : C = 10 ~ 40 : 10 ~ 40 : 50 ~ 80 (重量%) の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とするセメント分散剤 (特に超高性能コンクリート用分散剤)。該分散剤を含有するコンクリート組成物 (特に超高性能コンクリート)。

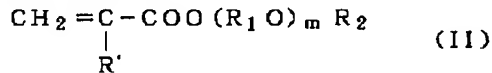
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンポリアミン1.0モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.8～0.95モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.05～0.18モルを縮合させたポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対して炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイド0～8モルを付加させた化合物（化合物A）と、次式I：



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基またはアルカノールアンモニウム基を表す）で表される化合物（化合物B）と、次式II：



（式中、R'は水素原子またはメチル基を表し、R₁は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、R₂は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてmは1ないし100の整数を表す）で表される化合物（化合物C）とを、化合物A：化合物B：化合物C＝10～40重量%：10～40重量%：50～80重量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とすることを特徴とするセメント分散剤。

【請求項2】 超高性能コンクリート組成物に配合される請求項1記載のセメント分散剤。

【請求項3】 請求項1記載のセメント分散剤を含有することを特徴とするコンクリート組成物。

【請求項4】 超高性能コンクリート用である請求項3記載のコンクリート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物に関する。より詳しくは本発明は、セメント粒子の分散効果とその持続性に優れ、それにより減水性が大きくスランブフローの持続性が長いこと作業性に優れ、硬化後の強度発現が良好であるセメント分散剤、特に超高性能コンクリートに適するセメント分散剤、および該分散剤を含む超高性能コンクリート組成物等のコンクリート組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セメント分散剤としては、ポリメラミンスルホネート、リグニンスルホネート、オレフィンとマレイン酸の共重合体等のポリカルボン酸系分散剤等が使用されてきた。しかしながら、これらの化合物で

2

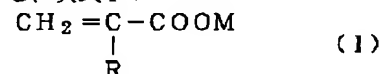
はスランブフローの持続性に代表される効果の持続性に問題があるばかりでなく、現在および今後の超高性能コンクリートへの使用にも問題があった。これらの問題を解決するために非イオン性基を導入した新しいタイプのポリカルボン酸系のセメント分散剤が積極的に提案されている。例えば、特開平1-226757号公報には（メタ）アクリル酸塩、（メタ）アクリルスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルのモノアクリル酸エステルまたはポリプロピレングリコールアルキルエーテルのモノアクリル酸エステルの共重合体が開示されている。しかし、該公報に開示のものを含むこれまでのセメント分散剤には、それを配合しコンクリートとして使用する場合、減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等の全てを満足するものは依然としてなかった。従って、当業界には減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等を満足する、超高性能コンクリートにも適用可能なセメント分散剤に対する強い要望がある。

【0003】

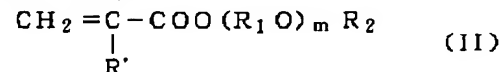
20 【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、従来のセメント分散剤が有する問題点を解決する、すなわち減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等を全て満足するセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物を提供することを課題とする。

【0004】

30 【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の3成分の有機物質からなる共重合体が所望の効果を奏することを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、ポリアルキレンポリアミン1.0モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.8～0.95モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.05～0.18モルを縮合させたポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対して炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイド0～8モルを付加させた化合物（化合物A）と、次式I：



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基またはアルカノールアンモニウム基を表す）で表される化合物（化合物B）と、次式II：



50 （式中、R'は水素原子またはメチル基を表し、R₁は

炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、 R_2 は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてmは1ないし100の整数を表す)で表される化合物(化合物C)とを、化合物A:化合物B:化合物C=10~40重量%:10~40重量%:50~80重量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とすることを特徴とするセメント分散剤に関する。本発明はまた、超高性能コンクリート組成物に配合される上記本発明のセメント分散剤に特に関する。なお、本発明のセメント分散剤は通常のコンクリートの配合技術により汎用的高性能AE減水剤の使用領域でも使用できるものである。さらに本発明は、上記本発明のセメント分散剤を含有することを特徴とするコンクリート組成物、そして特に超高性能コンクリート用である該コンクリート組成物に関する。なお、本明細書において「超高性能コンクリート」とは当該分野で一般に使用および理解されているようなものを意味し、相当に広範囲のものを包含するが、例えば従来のコンクリートに比べ水使用量が少ない場合でも従来と同等ないしはより高い強度を示すもの、より具体的には水/バインダー比が20%以下、特に12%程度であっても通常の使用に支障をきたすことのないワーカビリティを有する生コンクリートが得られ、かつ硬化後、150N/mm²以上の圧縮強度を示すもの等である。

【0005】本発明において使用される化合物Aは上記したように、ポリアルキレンポリアミン(化合物a)と二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル(化合物b)とアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル(化合物c)とを特定の割合で縮合させたポリアミドポリアミンに、アルキレンオキシサイド(化合物d)を特定量付加させた化合物である。化合物aのポリアルキレンポリアミンとして、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントラミン、テトラプロピレンペンタミン等を挙げることができるが、効果と経済性の点からジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が好ましい。化合物bの二塩基酸およびその炭素原子数1ないし4の低級アルコールエステルとして、例えばマロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、またはこれらの炭素原子数1ないし4の低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは存在する場合にはそれらの異性体とのエステルを挙げることができる。その中でも効果と経済性の点からアジピン酸が最も好ましい。化合物cの

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。上記の化合物a、bおよびcの3成分からなるポリアミドポリアミンは公知の縮重合技術により容易に得ることができる。また、ポリアミドポリアミンのアミノ残基に付加させる化合物dである炭素原子数2ないし4のアルキレンオキシサイドとはエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイドまたはブチレンオキシサイドである。これらアルキレンオキシサイドは1種類のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0006】ポリアミドポリアミンの製造、すなわち化合物a、bおよびcの縮重合反応には、例えば、最初に化合物aと化合物bのみを縮重合させ、しかる後に一塩基酸である化合物cを加えて更に縮重合を継続させる2段階反応法、または最初から化合物a、bおよびcを同時に混合して縮重合を行わせる一括反応法等がある。しかしながら、いずれの方法を用いるにしてもこの縮重合反応すなわちアミド化反応はアミド交換反応と並行して進行するため、最終的には化合物cに由来するアクリル酸残基またはメタクリル酸残基はポリアミド鎖の末端に位置することになり、同じ結果を与えるとみなしてよい。

【0007】次に、ポリアミドポリアミンを構成する上記3成分の反応モル比について説明する。化合物a(ポリアルキレンポリアミン)1モルに対する化合物b(二塩基酸またはそのエステル)の反応比は0.8~0.95モルである。この範囲のモル比で反応させた化合物aと化合物bの縮重合物は平均的には(ポリアルキレンポリアミン5モル:二塩基酸4モル)~(ポリアルキレンポリアミン20モル:二塩基酸19モル)の縮重合によって構成される一定範囲の鎖長を有するポリアミドとなり、このことより、これを用いて得られる分散剤は高い減水性およびスランブフローの持続性を発揮している。このポリアミドの鎖長がこれよりも短い場合(上記反応比が0.8モル未満の場合)には、それを使用して得られる分散剤では、スランブフローの保持性が極端に低下する。鎖長がこれよりも長い場合(上記反応比が0.95モルを越える場合)には減水性がかなり低下し、好ましくない。

【0008】本発明に係わるポリアミドポリアミンは1分子当たり0.25モル[a:b:c=1.0:0.8:0.05(モル)の場合]から、3.6モル[a:b:c=1.0:0.95:0.18(モル)の場合]のアクリル酸残基またはメタクリル酸残基を有するが、効果の面から好ましい範囲は0.5~2.0モルである。この値が0.25モルを下回る場合(例えばa:b=1.0:0.8であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.05未満の場合)には、これから得られる

化合物Aが最終共重合体に組み込まれる割合が低下し、セメント分散剤としての性能を著しく低下させる。一方3、6モルを越えると（例えばa:b=1.0:0.95であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.18を越える場合）、共重合体が三次元構造をとり過ぎてしまい十分な効果が得られない。

【0009】ポリアミドポリアミンに付加させるアルキレンオキサイドの量はポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対し0~8モルである。8モルを越えると化合物Aの分子量が大きくなるためにカチオン当量が低下し、本発明の両性型ポリマーとしての十分な効果が得られない。本発明において、上記アルキレンオキサイドの付加は行われることが好ましく、その量は好ましくはポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対し0.5~6.0、特に好ましくは1.0~5.5である。

【0010】本発明において使用される化合物Bは、例えばアクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、またはトリエタノールアミン塩類を挙げることができるが、性能および経済性の面からナトリウムおよびアンモニウム塩が好ましい。

【0011】本発明において使用される化合物Cは、例えばメトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合体のメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのモノアクリル酸またはモノメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0012】本発明における水溶性両性型共重合体の製造は化合物A、化合物Bおよび化合物Cを使用して従来公知の方法により容易に実施され得る。ここで、本発明の上記共重合体における化合物A:化合物B:化合物Cの共重合割合は10~40:10~40:50~80の範囲であり、重量を基準として合計が100となるように適宜選択される。この範囲外であると、次に述べるような効果が得られない。このようにして得られた本発明における水溶性両性型共重合体は、セメント分散剤として極めて優れた減水性とスランブフローの持続性が長いという特徴を有し、従来使用された提案されているセメント分散剤では得られなかった性能を発揮することが可能である。これらの効果は共重合体の分子構造中のカルボキシル基（アニオン性基）、ポリアルキレンポリアミド基（カチオン性基）およびアルコキシポリアルキレングリコール基からなる非イオン性親水性基を併せ持つことによりもたらされることが考えられるが、このような特異的構造を有する共重合体を使用することが本発明の根幹をなすものである。特に前記の特定のアミド基を

有するカチオン性基を有する共重合体は、これまで提案されたことのないものであり、しかも予測し得なかった顕著な効果を奏することは、驚くべきことであると言える。なおセメント分散剤用共重合体成分としてポリアミドポリアミンを組み込んだ例として特開平7-33496号公報に開示の技術があるが、該技術において規定された範囲のポリアミドポリアミンを用いた共重合体は、コンクリートの水/セメント比または水/バインダー比が30%以下では減水性、スランブフローの持続性、硬化性等の点で限界があり、本発明のような優れた減水性やスランブフローの保持性が得られない。

【0013】一般的に、セメント粒子等の表面がプラス電荷を帯びた物質を分散させ、かつ少量の水の介在で流動性を保たさせるためには、分散剤として分子中にアニオン性基を多く持つポリマー系化合物の使用が有効であることが知られている。ポリマーのアニオン部分が粒子に吸着しプラス電荷を中和し、さらに吸着したポリマーはマイナス電荷の電氣的斥力により、良好な分散系が得られることは公知であるし、また粒子間に働く電氣的斥力が強いほど分散系の流動性がよくなることも一般的に論じられている。例えばβ-ナフタレンスルホン酸フォルマリン高縮合物等はアニオン性基であるスルホン酸基が、そして低級α-オレフィン/無水マレイン酸共重合体の塩やポリアクリル酸ソーダはアニオン性基であるカルボキシル基が作用していることは明白である。また、(メタ)アクリル酸/アルコキシポリエトキシ(メタ)アクリレート共重合体等は、カルボキシル基とバルキーなアルコキシポリアルキレングリコール基が粒子間に作用し分散と流動性を発揮できると云われている。しかしこれら従来の化合物では超高性能コンクリートのように水量が少ない場合には流動効果に限界が見られるし、スランブフローの保持性の問題は解決できないのが現状である。また初期の流動性を得るため、過剰添加することも考えられるが、この場合凝結が極端に遅くなり、硬化不良となる可能性が高く、構造物用コンクリートとして論外である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは数多くの共重合体についての研究を重ねた結果、従来化合物の性能を遥かに凌ぐ本発明に係わる共重合体を発見するに至ったが、現在そのメカニズムについて解明を試みている。本発明に係わる水溶性両性型共重合体のポリカルボキシル基がセメント粒子の電荷の中和および粒子間での電氣的斥力に参与していると考えられるし、本発明の特定のアミド基を有するカチオン性基部分が何らかの電荷調整的作用をし、ポリアミドポリアミン基の末端酸基がスランブフローの保持性に大きく影響していると推察している。また、本発明の化合物を構成するカルボキシル基、アルコキシポリアルキレングリコール基およびポリアミドポリアミン基はそれぞれに分散系において良好な効

果を果たす役割を充分に担っており、かつ、これらの間に相乗作用が働き飛躍的な効果を発揮していると推察している。

【0015】本発明の水溶性両性型共重合体からなるセメント分散剤はコンクリートの材料を含めた配合条件によりその添加量は変わるが、セメントに対し固形分換算で通常0.1～1.5%程度添加される。すなわち減水性、スランプフロー保持性を得るためには、添加量が多いほど良いが、多過ぎると凝結遅延を起こし最悪の場合硬化不良となる。使用する方法は一般のセメント分散剤の場合と同じであり、コンクリート混練時に原液添加するか、予め混練水に希釈して添加する。あるいはコンクリートまたはモルタルを練り混ぜた後に添加し再度均一に混練しても良い。本発明は上記本発明のセメント分散剤を含有するコンクリート組成物をも提供する。ここで、セメント分散剤以外の成分は従来慣用のコンクリート用成分であり、セメント、例えば普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、低熱・中庸熱ポルトランドセメントまたは高炉セメント等、骨材、すなわち細骨材および粗骨材、混和材、例えばシリカフェューム、炭酸カルシウム粉末、スラグ粉末、膨張材および水を挙げることができる。また、本発明の分散剤以外の慣用の分散剤、減水剤、空気連行剤、消泡剤等も適宜配合し得ることはいうまでもない。それら各成分の配合割合は選択された成分の種類や使用目的に応じて容易に決定され得る。

【0016】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0017】I. 水溶性両性型共重合体の合成

実施例1

攪拌器付き反応容器にジエチレントリアミン103g(1.0モル)、アジピン酸125g(0.86モル)を仕込み、窒素の導入による窒素雰囲気下で攪拌混合する。150℃になるまで昇温し縮重合に伴う反応生成物の水を除きながら、酸価が18となるまで20時間反応させた。次にハイドロキノンメチルエーテル0.3g、メタクリル酸12.3g(0.14モル)を仕込み、同温度(150℃)で10時間反応させた。これにより反*

化合物A-1～A-7の合成例¹⁾

* 応留出水の合計32gと共にポリアミドポリアミン209g(融点110℃、酸価19)を得た。このポリアミドポリアミン全量を水503gに溶解させ温度50℃となるまで昇温した。同温度(50℃)でエチレンオキサイド127g(未反応アミノ基を含めた総アミノ残基に対し2.0モル相当)を2時間かけて逐次導入し、2時間の熟成を行った。これにより本発明の化合物A-1(固形分40%)839gを得た。次に、攪拌器付き反応容器に水1270gを仕込み、窒素を導入し合成系内を窒素雰囲気とし温度90℃になるまで昇温した。また化合物A-1を500g、メタクリル酸ナトリウム塩(化合物B)200gおよびメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(化合物C、分子量2000)600gの混合物(固形分を重量比で表すと化合物A/化合物B/化合物C=20重量部/20重量部/60重量部の割合で合計100重量部)と5%過硫酸アンモニウム水溶液400gの3液を、合成系内へ2時間かけて同時に滴下した。滴下終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液100gを30分かけて滴下し、その後2時間熟成を行い、水溶性両性型共重合体(実施例1)を3470g得た。この共重合体(実施例1)はGPC分子量測定により重量平均分子量が32000の共重合体であった。なおその測定条件は以下のとおりである：

カラム：Ohpak SB-802HQ, Ohpak SB-803HQ, Ohpak SB-804HQ(昭和電工製)

溶離液：50mM硝酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルの比80：20

検出器：示差屈折計

検量線：ポリエチレングリコール。

【0018】実施例2～9

表1に示す出発物質を用い、実施例1と同様な方法でポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物である化合物A-2～A-7を得た。また表2に示される化合物A、化合物Bおよび化合物Cを用い実施例1と同様な方法で共重合を行い水溶性両性型共重合体(実施例2～9)を得た(ただし、得られた共重合体は固形分30%になるよう水分を調整した)。

【0019】

【表1】

化合物A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
(a) DETA ²⁾	1.00	1.00	1.00	—	—	1.00	1.00
・TETA ³⁾	—	—	—	1.00	1.00	—	—
(b) アジピン酸	0.86	0.91	0.83	0.88	0.91	0.80	0.88
中間縮合物酸価 ⁴⁾	18	19	15	20	20	21	18
(c) アクリル酸	—	0.09	—	0.14	0.10	—	0.10
メタクリル酸	0.14	—	0.17	—	—	0.16	—

9	(6)					10	
最終縮合物酸価 ^{*1}	19	19	17	19	21	20	17
(d) エチレンオキサイド	2.0	2.0	5.0	3.0	2.0	1.0	3.0
プロピレンオキサイド	—	2.0	—	1.0	—	2.0	—

^{*1} 表中の化合物Aを製造するために使用される成分(a)～(d)は上記した化合物a～dに相当し、各数値は構成モル比を表す。

^{*2} ジエチレントリアミン

^{*3} トリエチレンテトラミン

^{*4} 化合物aと化合物bとの縮合物(中間縮合物)の酸価

^{*5} 化合物aと化合物bと化合物cとの縮合物(最終縮合物)の酸価

* * 【表2】

【0020】

実施例1～9^{*1}

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
化合物A									
A-1	20	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2	—	20	—	—	—	—	—	—	—
A-3	—	—	15	—	—	—	—	—	—
A-4	—	—	—	30	—	—	—	25	—
A-5	—	—	—	—	25	—	—	—	13
A-6	—	—	—	—	—	33	—	—	—
A-7	—	—	—	—	—	—	20	—	—
化合物B									
アクリル酸Na	—	20	27	—	—	12	—	—	—
アクリル酸NH ₄	—	—	—	—	—	—	15	—	—
メタクリル酸Na	20	—	—	15	20	—	—	20	14
化合物C									
C-1 ^{*2}	—	60	—	—	—	—	—	—	—
C-2 ^{*3}	—	—	—	55	—	—	—	—	—
C-3 ^{*4}	—	—	58	—	—	—	—	55	—
C-4 ^{*5}	60	—	—	—	55	—	—	—	—
C-5 ^{*6}	—	—	—	—	—	55	—	—	73
C-6 ^{*7}	—	—	—	—	—	—	65	—	—
共重合体の重量平均 分子量(×10 ³)	32.0	35.1	42.5	35.3	37.5	30.7	47.2	44.2	38.5

^{*1} 表中の化合物A～Cの値は固形分を基準とした構成重量部である。

^{*2} メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量400)

^{*3} メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1000)

^{*4} メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量2000)

^{*5} メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量2000)

^{*6} プロポキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量3000)

^{*7} メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量3000)

【0021】比較例1～4

ポリアルキレンポリアミンと二塩基酸および(メタ)アクリル酸の反応割合を本発明の範囲外としたことを除いて実施例1に示す方法と同様に縮合化合物を合成した(化合物A'-1～化合物A'-4)。表3にこの合

成例を示す。次いでこれらの化合物A'-1～A'-4と化合物Bおよび化合物Cとを共重合させ、水溶性両性型共重合体(比較例1～6)を得た。表4にはその合成例を示す。

【0022】

【表3】

化合物A' - 1 ~ A' - 4 (比較化合物) の合成例^{*1}

比較化合物A'	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
(a) DETA ^{*2}	1.00	1.00	—	1.00
TETA ^{*3}	—	—	1.00	—
(b) アジピン酸	0.60	0.80	0.70	0.97
中間縮合物酸価 ^{*4}	18	19	20	23
(c) メタクリル酸	0.75	0.50	0.50	0.04
最終縮合物酸価 ^{*5}	17	18	18	25
(d) エチレンオキサイド	2.0	5.0	3.0	2.0

^{*1} 表中の化合物A' を製造するために使用される成分(a) ~ (d) は上記した化合物a ~ d に相当し、各数値は構成モル比を表す。

^{*2} ジエチレントリアミン

^{*3} トリエチレンテトラミン

^{*4} 化合物aと化合物bとの縮合物(中間縮合物)の酸価

^{*5} 化合物aと化合物bと化合物cとの縮合物(最終縮合物)の酸価

【0023】

20【表4】

比較例1 ~ 6^{*1}

比較例番号	1	2	3	4	5	6
化合物A'						
A' - 1	20	—	—	—	—	—
A' - 2	—	15	—	—	—	—
A' - 3	—	—	15	—	—	—
A' - 4	—	—	—	20	—	—
化合物B						
メタクリル酸Na	20	25	25	25	40	35
化合物C						
C-1 ^{*2}	60	—	—	—	—	—
C-2 ^{*3}	—	—	60	—	60	—
C-3 ^{*4}	—	60	—	—	—	—
C-4 ^{*5}	—	—	—	55	—	65

共重合体の重量平均 47.3 49.7 39.5 40.5 42.5 38.7
分子量(×10³)

^{*1} 表中の化合物A'、化合物Bおよび化合物Cの値は固形分を基準とした構成重量部である。

^{*2} メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量400)

^{*3} メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1000)

^{*4} メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量2000)

^{*5} メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量2000)

【0024】11. 試験例1: 超高性能コンクリートで
の水溶性両性型共重合体の評価

本試験例では超高性能コンクリートとして「生コンクリ
ート製造後2時間は60cm以上のスランプフローを材

料分離することなく示し、24時間以内に凝結が始まる
もので、91日の圧縮強度が150N/mm²以上」の
ものを対象として試験を行った。ここではセメントと併
用する粉末としてシリカフェュームを用い(両者を併せて

バインダーと呼ぶ)、水/バインダー比が16%と12%の条件下で表5に示すコンクリート配合を用いて水溶性両性型共重合体の試験を行った。コンクリートの練混ぜは50リットル強制二軸練りミキサーを使用し、セメント、シリカフューム、細骨材、粗骨材、1/2量の水溶性両性型共重合体セメント分散剤を溶解した水を加え60秒間練り混ぜた後、残りの水溶性両性型共重合体を加え150秒間練り混ぜた。コンクリート排出後、排出直後、1時間後、2時間後のスランプ、スランプフロー、外観の良否を測定し、また20℃の恒温室内に放置し10 所定時間以内に凝結が始まるか否かを調べ、さらに91日後の圧縮強度も併せて測定した。スランプはJIS A-1101、スランプフローはJASS5-T503、圧縮強度はJIS A-1108に準じて測定した。なお水溶性両性型共重合体のバインダーに対する添加量は直後のスランプフローが約65cmになるよう決定し、表6の比較例5および6ならびに表7の比較例3および4のように添加量を増やしても頭打ちになる場合*

コンクリートの配合(単位: kg/m³)

配合番号	配合-1	配合-2
W/B (%)	16.0	12.0
水 ^{*1}	140	150
セメント ^{*2}	788	1125
シリカフューム ^{*3}	88	125
細骨材 ^{*4}	529	381
粗骨材 ^{*5}	970	765

*¹ 水道水

*² 配合-1では中庸熱ポルトランドセメント(比重3.21)

配合-2では低熱ポルトランドセメント(比重3.22)

*³ マイクロシリカ(エルケム社製)(比重2.20)

*⁴ 君津産陸砂(比重2.63)

*⁵ 下松市産碎石(比重2.74)

【0026】

※ ※【表6】

コンクリート試験結果〔コンクリート配合-1(W/B=16%)を用いた場合〕

試験番号	共重合体番号	添加量 ^{*1}	スランプ(cm) ^{*2}			スランプフロー(cm) ^{*2}		
			直後	1時間	2時間	直後	1時間	2時間
1	実施例1	0.90	≥25	≥25	≥25	66.0	64.5	62.5
2	実施例2	1.00	≥25	≥25	≥25	65.0	63.0	61.5
3	実施例3	1.10	≥25	≥25	≥25	64.0	62.0	60.5
4	実施例4	1.10	≥25	≥25	≥25	65.5	64.5	63.5
5	実施例5	0.90	≥25	≥25	≥25	65.5	63.5	61.5
6	実施例6	0.90	≥25	≥25	≥25	66.0	64.0	61.5
7	実施例7	0.90	≥25	≥25	≥25	65.5	63.5	62.5
8	実施例8	1.10	≥25	≥25	≥25	65.0	64.5	63.0

*には65cm以下の添加量で試験を行った。表6に示す結果から明らかなように、実施例1~9の水溶性両性型共重合体は水/バインダー比が16%と極端に水量の少ない条件下でも状態の良いコンクリートが得られ、また作業性の目安である60cm以上のスランプフローが2時間以上確保できた。さらに24時間以内に凝結が始まるため、硬化に対しても全く問題がなかった。表7にはコンクリート工学の常識を遥かに越えた水/バインダー比が12%での試験結果を示すが、本発明の水溶性両性型共重合体により状態の良いコンクリートが得られ、また作業性の目安となる60cm以上のスランプフローが2時間以上得られた。さらに24時間以内に凝結が始まるため、硬化に対しても全く問題がなく、本発明による水溶性両性型共重合体のコンクリート工学に対する寄与は多大であることが判明した。

【0025】

【表5】

15							16	
9	実施例9	0.90	≥25	≥25	≥25	66.5	63.5	60.0
10	比較例1	1.50	≥25	≥25	21	65.5	53.0	36.0
11	比較例2	2.00	≥25	n.d.	n.d.	63.5	n.d.	n.d.
12	比較例3	1.80	≥25	19	12	62.0	34.5	24.5
13	比較例4	2.00	≥25	n.d.	n.d.	63.5	n.d.	n.d.
14	比較例5	2.50	15	n.d.	n.d.	35.0	n.d.	n.d.
15	比較例6	2.80	17	n.d.	n.d.	36.0	n.d.	n.d.

*1 バインダーに対するセメント分散剤の添加量（固形分）を示し、単位は重量％。

*2 数値は全てスランプまたはスランプフローの値を示すが（単位：cm）、「n.d.」とあるのは、細骨材・粗骨材の分離が甚だしく測定できなかったことを意味する。

（表6つづき）

試験 番号	共重合 体番号	外観*3	凝結*4	圧縮強度 (N/mm ²)
1	実施例1	○	あり	184
2	実施例2	○	あり	180
3	実施例3	○	あり	182
4	実施例4	○	あり	178
5	実施例5	○	あり	185
6	実施例6	○	あり	185
7	実施例7	○	あり	173
8	実施例8	○	あり	180
9	実施例9	○	あり	178
10	比較例1	○	あり	170
11	比較例2	××	あり	—
12	比較例3	×	なし	160
13	比較例4	××	なし	—
14	比較例5	××	なし	—
15	比較例6	××	なし	—

*3 コンクリートの状態が良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の分離気味のもの「×」、明らかな材料分離を起こしているものを「××」で示す。

*4 24時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

【0027】

* * 【表7】

コンクリート試験結果〔コンクリート配合-2（W/B=12%）を用いた場合〕

試験 番号	共重合 体番号	添加 量*1	スランプ（cm）			スランプフロー（cm）*2		
			直後	1時間	2時間	直後	1時間	2時間
21	実施例1	2.50	≥25	≥25	≥25	64.5	62.5	60.0
22	実施例2	2.70	≥25	≥25	≥25	66.0	63.0	60.5
23	実施例4	2.50	≥25	≥25	≥25	64.0	62.0	60.5
24	実施例5	2.75	≥25	≥25	≥25	65.0	62.0	60.0
25	比較例1	3.50	≥25	≥25	≥25	64.5	59.0	42.0

17								18
26	比較例3	4.00	18	11	4	28.5	22.5	—
27	比較例4	4.50	16	8	2	26.0	—	—

*1 バインダーに対するセメント分散剤の添加量（固形分）を示し、単位は重量％。

*2 「—」の表記は測定に意味がないので中止したことを示す。

（表7つづき）

試験 番号	共重合 体番号	外観*3	凝結*4	圧縮強度 (N/mm ²)
21	実施例1	○	あり	172
22	実施例2	○	あり	175
23	実施例4	○	あり	166
24	実施例5	○	あり	165
25	比較例1	×	なし	165
26	比較例3	×	なし	145
27	比較例4	×	なし	130

*3 コンクリートの状態が目視で良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の混合が不均一であるものを「×」で示す。

*4 24時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

【0028】111. 試験例2：高性能AE減水剤としての水溶性両性型共重合体の評価

本発明の水溶性両性型共重合体は超高性能コンクリート用のみならずJIS-A6204に規定される高性能AE減水剤としてのコンクリートの水量の使用限界、ないしはそれ以上の領域において試験された。ここでは水/セメント比が28%の条件下で表8に示すコンクリート配合を用いて本発明の水溶性両性型共重合体および特開平7-33496号公報の実施例1に記載された共重合体を比較例7として試験を行った。コンクリートの練混ぜは50リットル強制二軸練りミキサーを使用し、セメント、細骨材、粗骨材、および被試共重合体を溶解した水の全材料を加え90秒間練り混ぜた。コンクリートを排出後、排出直後、30分後、1時間後のスランプ、ス*

*ランブフロー、外観の良否を測定し、20℃の恒温室に放置し10時間以内に凝結の始発が始まるか否かを調べた。表9に示す結果から明らかなように、本発明により得られる水溶性両性型共重合体は超高性能コンクリートに対してだけでなく、JIS-A6204に規定される高性能AE減水剤の使用上限ないしはそれ以上の領域での生コンクリートにも好適に使用できる。これに対し、本発明の共重合体とは化合物Aが異なる比較例7では1時間後のスランプ、スランブフローが共に極端に低下し、外観は不良で、しかも硬化に問題があった。上記の本発明による効果は当該分野の従来技術から到底予測できなかった程度に顕著なものである。

【0029】

【表8】

配合番号	配合-3
W/C (%)	28.0
水*1	165
セメント*2	590
細骨材*3	647
粗骨材*4	964

*1 水道水

*2 三銘柄等量配合の普通ポルトランドセメント（比重3.16）

*3 君津産陸砂（比重2.63）

* 鳥形山産石灰碎石（比重2.70）

【0030】

* * 【表9】

コンクリート試験結果（コンクリート配合-3を用いた場合）

試験 番号	共重合 体番号	添加 量 ^{*1}	スランブ（cm）			スランブフロー（cm）		
			直後	30分	1時間	直後	30分	1時間
31	実施例1	0.40	≥25	≥25	≥25	63.0	64.0	61.5
32	実施例5	0.40	≥25	≥25	≥25	65.0	63.0	60.5
33	比較例7	0.60	≥25	≥25	19	66.0	54.0	35.0

*1 バインダーに対するセメント分散剤の添加量（固形分）を示し、単位は重量％。

（表9つづき）

試験 番号	共重合 体番号	外観 ^{*2}	凝結 ^{*3}
31	実施例1	○	あり
32	実施例5	○	あり
33	比較例7	×	なし

*2 コンクリートの状態が目視で良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の混合が不均一であるものを「×」で示す。

*3 10時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

【0031】

【発明の効果】以上詳細に記載したように、本発明のセメント分散剤は、減水性が非常に高く、スランブフローの保持性に非常に優れたものであり、通常のコンクリートのためのセメント分散剤としてはもちろん、特に高流動コンクリートに代表される超高性能コンクリートのための分散剤として好適である。また本発明における上記水溶性両性型共重合体は高性能A E減水剤等としても好※

※適に使用できる。上記の優れた特性を有する本発明のセメント分散剤が配合された本発明のコンクリート組成物は、減水性、スランブフロー持続性および強度発現性等が非常に良好であるため、現場作業性に優れるものである。このように、本発明は当該分野で切望されていた分散剤ないしは減水剤を提供するものであり、当該分野への寄与は多大である。

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 賢
神奈川県横浜市戸塚区上倉田448-303
(72)発明者 ヴェルンヘル エム. ダンジンガー
神奈川県平塚市宝町5-24-503

(72)発明者 友寄 哲
神奈川県茅ヶ崎市浜之郷688-1
Fターム(参考) 4J002 BG011 BG071 DE076 DE086
DE146 DE236 DG056 DJ016